

10592967

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日

2005年9月22日 (22.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2005/087689 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C04B 35/634, H01B 3/12, H01G 4/12

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/004607

(22) 国際出願日:

2005年3月16日 (16.03.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-073664 2004年3月16日 (16.03.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): TDK  
株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐藤 茂樹  
(SATOU, Shigeki) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).  
野村 武史 (NOMURA, Takeshi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大石 皓一 (OISHI, Koichi); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町一丁目4番1号 友泉淡路町ビル8階 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GI, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: DIELECTRIC PASTE FOR MULTILAYER CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER UNIT FOR MULTILAYER CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストおよび積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a multilayer unit for multilayer ceramic electronic components which enables to effectively prevent occurrence of problems in the multilayer ceramic electronic components and also enables to form a spacer layer as desired. Specifically disclosed is a method for producing a multilayer unit for multilayer ceramic electronic components which is characterized in that a spacer layer is formed by printing a dielectric paste on a butyl resin-containing ceramic green sheet in a predetermined pattern, which dielectric paste contains an ethylcellulose having an apparent weight average molecular weight from 110,000 to 190,000 as a binder and also contains at least one solvent selected from the group consisting of isobornyl acetate, dihydroterpinyl methyl ether, terpinyl methyl ether,  $\alpha$ -terpinyl acetate, I-dihydrocarvyl acetate, I-menthyl acetate, I-menthone, I-perillyl acetate and I-carvyl acetate.

(57) 要約: 積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができ、所望のように、スペーサ層を形成することができる積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法を提供する。 バインダとして、ブチラール系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを、所定のパターンで、印刷して、スペーサ層を形成することを特徴とする積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。

WO 2005/087689 A1

## 明細書

## 積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストおよび積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストおよび積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法に関するものであり、さらに詳細には、スペーサ層に隣接する層に含まれているバインダを溶解することがなく、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができる積層セラミック電子部品のスペーサ層用の誘電体ペーストおよび積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法に関するものである。

## 背景技術

[0002] 近年、各種電子機器の小型化にともなって、電子機器に実装される電子部品の小型化および高性能化が要求されるようになっており、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品においても、積層数の増加、積層単位の薄層化が強く要求されている。

[0003] 積層セラミックコンデンサによって代表される積層セラミック電子部品を製造するには、まず、セラミック粉末と、アクリル樹脂、ブチラール樹脂などのバインダと、フタル酸エステル類、グリコール類、アジピン酸、磷酸エステル類などの可塑剤と、トルエン、メチルエチルケトン、アセトンなどの有機溶媒を混合分散して、セラミックグリーンシート用の誘電体ペーストを調製する。

[0004] 次いで、誘電体ペーストを、エクストルージョンコーティングコーティングやグラビアコーティングなどを用いて、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリプロピレン(PP)などによって形成された支持シート上に、塗布し、加熱して、塗膜を乾燥させ、セラミックグリーンシートを作製する。

[0005] さらに、ニッケルなどの導電体粉末とバインダを、ターピネオールなどの溶剤に溶解して、導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを、スクリーン印刷機などによって、所定のパターンで、印刷し、乾燥させて、電極層を形成

する。

- [0006] 電極層が形成されると、電極層が形成されたセラミックグリーンシートを支持シートから剥離して、セラミックグリーンシートと電極層を含む積層体ユニットを形成し、所望の数の積層体ユニットを積層して、加圧し、得られた積層体を、チップ状に切断して、グリーンチップを作製する。
- [0007] 最後に、グリーンチップからバインダを除去して、グリーンチップを焼成し、外部電極を形成することによって、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品が製造される。
- [0008] 電子部品の小型化および高性能化の要請によって、現在では、積層セラミックコンデンサの層間厚さを決定するセラミックグリーンシートの厚さを $3\mu\text{m}$ あるいは $2\mu\text{m}$ 以下にすることが要求され、300以上のセラミックグリーンシートと電極層を含む積層体ユニットを積層することが要求されている。
- [0009] しかしながら、従来の積層セラミックコンデンサにおいては、セラミックグリーンシートの表面に、所定のパターンで、電極層が形成されるため、各セラミックグリーンシートの表面の電極層が形成された領域と、電極層が形成されていない領域との間に、段差が形成され、したがって、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層することが要求される場合には、多数の積層体ユニットに含まれたセラミックグリーンシート間を、所望のように、接着させることが困難になるとともに、多数の積層体ユニットが積層された積層体が変形を起こしたり、デラミネーションが発生するという問題があった。
- [0010] かかる問題を解決するため、誘電体ペーストを、電極層のパターンと反対のパターンで、セラミックグリーンシートの表面に印刷し、スペーサ層を、隣り合った電極層間に形成して、各セラミックグリーンシートの表面における段差を解消させる方法が提案されている。
- [0011] このように、隣り合った電極層間のセラミックグリーンシートの表面に、印刷によって、スペーサ層を形成して、積層体ユニットを作製した場合には、各積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面における段差が解消され、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む数多くの積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデ

ンサを作製する場合にも、所望のように、多数の積層体ユニットに含まれたセラミックグリーンシートを接着させることができるとともに、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む数多くの積層体ユニットが積層されて、形成された積層体が変形を起こすことを防止することができるという利点がある。

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、セラミックグリーンシート用のバインダとして、広く用いられているブチラール樹脂を用いたセラミックグリーンシート上に、スペーサ層を形成するための誘電体ペーストの溶剤として、最も一般的に用いられているターピネオールを用いて、調製された誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合には、誘電体ペースト中のターピネオールによって、セラミックグリーンシートのバインダが溶解されて、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じ、積層体ユニットを積層し、焼成して作製された積層セラミックコンデンサ中に、ボイドが発生するという問題があった。さらに、スペーサ層の表面にひびや皺が生じると、その部分は、欠落しやすいため、積層体ユニットを積層して、積層体を作製する工程で、積層体内に異物として混入し、積層セラミックコンデンサの内部欠陥の原因になり、スペーサ層が欠落した部分にボイドが生じるという問題もあった。

[0013] かかる問題を解決するため、溶剤として、ケロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤を用いることが提案されているが、ケロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤は、誘電体ペーストに用いられるバインダ成分も溶解しないため、従来用いられているターピネオールなどの溶剤を、ケロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤によって完全に置換することができず、したがって、誘電体ペースト中の溶剤が、依然として、セラミックグリーンシートのバインダであるブチラール樹脂に対して、ある程度の溶解性を有しているため、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合には、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを防止することが困難であり、また、ケロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤は、ターピネオールに比して、粘度が低いため、誘電体ペーストの粘度制御が困難になるという問題もあった。

[0014] また、特開平5-325633公報、特開平7-21833号公報および特開平7-21832号公報などは、ターピネオールに代えて、ジヒドロターピネオールなどの水素添加ターピネオールや、ジヒドロターピニルアセテートなどのテルペソ系溶剤を提案しているが、ジヒドロターピネオールなどの水素添加ターピネオールや、ジヒドロターピニルアセテートなどのテルペソ系溶剤は、依然として、セラミックグリーンシートのバインダであるブチラール樹脂に対して、ある程度の溶解性を有しているため、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合には、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを防止することが困難であるという問題があった。

[0015] したがって、本発明は、積層セラミック電子部品のスペーサ層に隣接する層に含まれているバインダを溶解することができなく、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができる積層セラミック電子部品のスペーサ層用の誘電体ペーストを提供することを目的とするものである。

[0016] 本発明の別の目的は、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができ、所望のように、スペーサ層を形成することができる積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0017] 本発明者は、本発明のかかる目的を達成するため、鋭意研究を重ねた結果、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを、バインダとして用い、イソポニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を用いて、スペーサ層用の誘電体ペーストを調製した場合には、印刷に適した粘度を有する誘電体ペーストを調製することができるだけでなく、所望のように、誘電体ペーストのバインダを溶剤に溶解させることができ、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成しても、誘電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解されることはなく、したがって、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや

皺が生じることを確実に防止することができ、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品にポイドが発生することを効果的に防止し得ることを見出した。

[0018] 本発明はかかる知見に基づくものであり、したがって、本発明の前記目的は、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソポニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含むことを特徴とする誘電体ペーストによって達成される。本発明においては、スペーサ層用の誘電体ペーストは、誘電体原料(セラミック粉末)と、溶剤中に見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを溶解させた有機ビヒクルを混練して、調製される。

誘電体原料としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、これらを混合して、用いることができるが、好ましくは、後述するセラミックグリーンシートに含まれている誘電体原料の粉末と同一組成の誘電体原料の粉末が用いられる。誘電体原料は、通常、平均粒子径が約0.1  $\mu$ mないし約3.0  $\mu$ m程度の粉末として用いられる。

本発明において、好ましくは、誘電体ペーストが、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11.5万ないし18万のエチルセルロースを含んでいる。

[0019] 本発明において、誘電体ペーストに、バインダとして含まれるエチルセルロースの見掛けの重量平均分子量は、重量平均分子量の異なる二種以上のエチルセルロースを混合することによって、エチルセルロースの見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万になるように、調整しても、あるいは、重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを用いて、エチルセルロースの重量平均分子量が11万ないし19万になるように、調整してもよい。重量平均分子量の異なる二種以上のエチルセルロースを混合することによって、エチルセルロースの見掛けの重量平均分子量を調整する場合には、たとえば、重量平均分子量が7.5万のエチルセルロースと、重量平均分子量が13万のエチルセルロースとを混合し、あるいは、重量平均分子量が13万のエチルセルロースと、重量平均分子量が23万のエチルセルロースとを混合して

、エチルセルロースの見掛けの重量平均分子量が13万ないし19万になるように、調整することができる。

スペーサ層用の誘電体ペーストは、誘電体原料の粉末100重量部に対して、好ましくは、約4重量部ないし約15重量部、とくに好ましくは、約4重量部ないし約10重量部のエチルセルロースを含み、好ましくは、約40重量部ないし約250重量部、さらに好ましくは、約60重量部ないし約140重量部、とくに好ましくは、約70重量部ないし約120重量部の溶剤を含んでいる。

スペーサ層用の誘電体ペーストは、誘電体原料の粉末およびエチルセルロース以外に、任意成分として、可塑剤および剥離剤とを含んでいてもよい。

スペーサ層用の誘電体ペーストに含まれている可塑剤は、とくに限定されるものではなく、たとえば、フタル酸エステル、アジピン酸、燐酸エステル、グリコール類などを挙げることができる。スペーサ層用の誘電体ペーストに含まれる可塑剤は、後述するセラミックグリーンシートに含まれる可塑剤と同系であっても、同系でなくてもよい。スペーサ層用の誘電体ペーストは、エチルセルロース100重量部に対して、約0重量部ないし約200重量部、好ましくは、約10重量部ないし約100重量部、さらに好ましくは、約20重量部ないし約70重量部の可塑剤を含んでいる。

スペーサ層用の誘電体ペーストに含まれる剥離剤は、とくに限定されるものではなく、たとえば、パラフィン、ワックス、シリコーン油などを挙げることができる。スペーサ層用の誘電体ペーストは、エチルセルロース100重量部に対して、約0重量部ないし約100重量部、好ましくは、約2重量部ないし約50重量部、より好ましくは、約5重量部ないし約20重量部の剥離剤を含んでいる。

[0020] 本発明の前記目的はまた、バインダとして、ブチラール系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを、所定のパターンで、印刷して、スペーサ層を形成することを特徴とする積層セラミック電子部品用

の積層体ユニットの製造方法によって達成される。

[0021] 本発明によれば、印刷に適した粘度を有する誘電体ペーストを調製することができ、所望のように、スペーサ層を形成することが可能になるだけでなく、バインダとして、ブチラール系樹脂を含むきわめて薄いセラミックグリーンシート上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成しても、誘電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解されることはなく、したがって、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを確実に防止することが可能になるから、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品にボイドが発生することを効果的に防止することが可能になる。

[0022] 本発明において、好ましくは、誘電体ペーストが、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11.5万ないし18万のエチルセルロースを含んでいる。

[0023] ここに、エチルセルロースの見掛けの重量平均分子量は、重量平均分子量の異なる二種以上のエチルセルロースを混合することによって、エチルセルロースの見掛けの重量平均分子量が11.5万ないし18万になるように、調整しても、あるいは、重量平均分子量が11.5万ないし18万のエチルセルロースを用いて、エチルセルロースの重量平均分子量が11.5万ないし18万になるように、調整してもよい。

[0024] 本発明において、バインダとして、セラミックグリーンシートに含まれるブチラール系樹脂の重合度が1000以上であることが好ましい。

[0025] 本発明において、バインダとして、ブチラール系樹脂のブチラール化度が64モル%以上、78モル%以下であることが好ましい。

[0026] 本発明の好ましい実施態様においては、前記スペーサ層の形成に先立って、あるいは、前記スペーサ層を形成し、乾燥した後に、さらに、前記セラミックグリーンシート上に、重量平均分子量MW<sub>L</sub>のエチルセルロースと、重量平均分子量MW<sub>H</sub>のエチルセルロースとを、X:(1-X)の重量比で含むバインダ(ここに、MW<sub>L</sub>、MW<sub>H</sub>およびXは、X\*MW<sub>L</sub>+(1-X)\*MW<sub>H</sub>が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。)と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエー

テル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストを、前記スペーサ層のパターンと相補的なパターンで、印刷して、電極層が形成される。

[0027] 電極層を形成するための導電体ペーストに含まれる溶剤として、これまで用いられて来たターピネオールとケロシンの混合溶剤、ジヒドロターピネオール、ターピネオールなどは、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれているブチラール系樹脂を溶解するため、ブチラール系樹脂をバインダとして用いたセラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成したときに、導電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解され、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生するという問題があつたが、本発明の好ましい実施態様によれば、電極層を形成するために用いる誘電体ペーストは、重量平均分子量MW<sub>L</sub>のエチルセルロースと、重量平均分子量MW<sub>H</sub>のエチルセルロースとを、X:(1-X)の重量比で含むバインダ(ここに、MW<sub>L</sub>、MW<sub>H</sub>およびXは、X \* MW<sub>L</sub> + (1-X) \* MW<sub>H</sub> が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。)と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含んでおり、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれているブチラール系樹脂をほとんど溶解しないため、バインダとして、ブチラール系樹脂を含むきわめて薄いセラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合においても、導電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解されることはなく、したがって、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解することができないから、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合においても、セラミックグリーンシート

にピンホールやクラックが発生することを確実に防止することが可能になる。

[0028] さらに、重量平均分子量MW<sub>L</sub>のエチルセルロースと、重量平均分子量MW<sub>H</sub>のエチルセルロースとを、X:(1-X)の重量比で含むバインダ(ここに、MW<sub>L</sub>、MW<sub>H</sub>およびXは、X \* MW<sub>L</sub> + (1-X) \* MW<sub>H</sub>が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。)と、イソポニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストは、印刷に適した粘度を有しているから、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層のパターンと相補的なパターンで、導電体ペーストを印刷して、所望のように、電極層を形成することが可能になる。

[0029] また、きわめて薄いセラミックグリーンシートに、電極層用の導電体ペーストを印刷して、電極層を形成し、スペーサ層用の誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合には、電極層用の導電体ペースト中の溶剤およびスペーサ層用の誘電体ペースト中の溶剤が、セラミックグリーンシートのバインダ成分を溶解または膨潤させ、その一方で、セラミックグリーンシート中に、導電体ペーストおよび誘電体ペーストが染み込むという不具合があり、ショート不良の原因になるという問題があるため、電極層およびスペーサ層を、別の支持シート上に形成し、乾燥後に、接着層を介して、セラミックグリーンシートの表面に接着することが望ましいことが、本発明者らの研究によって判明しているが、このように、電極層およびスペーサ層を、別の支持シート上に形成する場合には、電極層およびスペーサ層から、支持シートを剥離しやすくするため、支持シートの表面に、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成し、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成することが好ましい。このように、セラミックグリーンシートと同様な組成を有する剥離層上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層が、ブチラール樹脂をバインダとして含み、誘電体ペーストが、ターピネオールを溶剤として含んでいるときは、剥離層に含まれたバインダが、誘電体ペーストに含まれた溶剤によって、溶解され、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解し、剥離層とスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の

表面にひびや皺が生じ、積層体ユニットを積層し、焼成して作製された積層セラミックコンデンサ中に、ボイドが発生するという問題があった。さらに、スペーサ層の表面にひびや皺が生じると、その部分は、欠落しやすいため、積層体ユニットを積層して、積層体を作製する工程で、積層体内に異物として混入し、積層セラミックコンデンサの内部欠陥の原因になり、スペーサ層が欠落した部分にボイドが生じるという問題があつた。

[0030] しかしながら、本発明によれば、スペーサ層用の誘電体ペーストは、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、インボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含んでおり、インボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートに、バインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解し、剥離層とスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを効果的に防止することができ、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品に不具合が生じることを効果的に防止することができる。

### 発明の効果

[0031] 本発明によれば、積層セラミック電子部品のスペーサ層に隣接する層に含まれているバインダを溶解することができなく、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができ、しかも、印刷性に優れた誘電体ペーストを提供することが可能になる。

[0032] また、本発明によれば、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができ、所望のように、スペーサ層を形成することができる積層セラミック

ク電子部品用の積層体ユニットの製造方法を提供することが可能になる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0033] 本発明の好ましい実施態様においては、まず、ブチラール系樹脂をバインダとして含むセラミックグリーンシート用の誘電体ペーストが調製され、エクストルージョンコーチャーやワイヤーバーコーターなどを用いて、長尺状の支持シート上に塗布され、塗膜が形成される。

セラミックグリーンシート形成用の誘電体ペーストは、通常、誘電体材料(セラミック粉末)と、有機溶剤中にブチラール系樹脂を溶解させた有機ビヒクルを混練して、調製される。

[0034] ブチラール系樹脂の重合度は1000以上であることが好ましい。

[0035] また、ブチラール系樹脂のブチラール化度は、64モル%以上、78モル%以下であることが好ましい。

有機ビヒクルに用いられる有機溶剤は、とくに限定されるものではなく、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン、酢酸エチルなどの有機溶剤が用いられる。

誘電体材料としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、これらを混合して、用いることができる。誘電体材料は、通常、平均粒子径が約0.1  $\mu$ mないし約3.0  $\mu$ m程度の粉末として用いられる。誘電体材料の粒径は、セラミックグリーンシートの厚さより小さいことが好ましい。

誘電体ペースト中の各成分の含有量は、とくに限定されるものではなく、たとえば、誘電体材料100重量部に対して、約2.5重量部ないし約10重量部のブチラール系樹脂と、約50重量部ないし約300重量部の溶剤を含むように、誘電体ペーストを調製することができる。

誘電体ペースト中には、必要に応じて、各種分散剤、可塑剤、導電助剤、離型剤、ぬれ剤などの添加物が含有されていてもよい。誘電体ペースト中に、これらの添加物を添加する場合には、総含有量を、約20重量%以下にすることが望ましい。

[0036] 誘電体ペーストを塗布する支持シートとしては、たとえば、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどが用いられ、剥離性を改善するために、その表面に、シリコン樹脂、ア

ルキド樹脂などがコーティングされていてもよい。

[0037] 次いで、塗膜が、たとえば、約50°Cないし約100°Cの温度で、約1分ないし約20分にわたって、乾燥され、支持シート上に、セラミックグリーンシートが形成される。

[0038] 乾燥後におけるセラミックグリーンシートの厚さは3  $\mu$  m以下であることが好ましく、さらに好ましくは、1.5  $\mu$  m以下である。

[0039] 次いで、長尺状の支持シートの表面に形成されたセラミックグリーンシート上に、電極層用の導電体ペーストが、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所定のパターンで印刷され、乾燥されて、電極層が形成される。

[0040] 電極層は、約0.1  $\mu$  mないし約5  $\mu$  mの厚さに形成されることが好ましく、より好ましくは、約0.1  $\mu$  mないし約1.5  $\mu$  mである。

電極層用の導電体ペーストは、各種導電性金属や合金からなる導電体材料、焼成後に、各種導電性金属や合金からなる導電体材料となる各種酸化物、有機金属化合物、または、レジネートなどと、溶剤中にエチルセルロースを溶解させた有機ビヒカルとを混練して、調製される。

[0041] 本実施態様において、導電体ペーストは、重量平均分子量MW<sub>L</sub>のエチルセルロースと、重量平均分子量MW<sub>H</sub>のエチルセルロースとを、X:(1-X)の重量比で含むバインダ(ここに、MW<sub>L</sub>、MW<sub>H</sub>およびXは、X \* MW<sub>L</sub> + (1-X) \* MW<sub>H</sub>が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。)と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含んでいる。

[0042] イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、きわめて薄いセラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合においても、導電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解され、セラミックグリーンシ

ートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解することを効果的に防止することができ、したがって、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合においても、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを、効果的に防止することができる。

[0043] さらに、重量平均分子量MW<sub>L</sub>のエチルセルロースと、重量平均分子量MW<sub>H</sub>のエチルセルロースとを、X:(1-X)の重量比で含むバインダ(ここに、MW<sub>L</sub>、MW<sub>H</sub>およびXは、X \* MW<sub>L</sub> + (1-X) \* MW<sub>H</sub> が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。)と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストは、印刷に適した粘度を有しているから、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所望のように、セラミックグリーンシート上に、所定のパターンで、電極層を形成することができる。

導電体ペーストを製造する際に用いる導電体材料としては、Ni、Ni合金あるいはこれらの混合物が、好ましく用いられる。導電体材料の形状は、とくに限定されるものではなく、球状でも、鱗片状でも、あるいは、これらの形状のものが混合されていてもよい。また、導電体材料の平均粒子径は、とくに限定されるものではないが、通常、約0.1  $\mu$  mないし約2  $\mu$  m、好ましくは、約0.2  $\mu$  mないし約1  $\mu$  mの導電性材料が用いられる。

導電体ペーストは、導電体材料100重量部に対して、好ましくは、約2.5重量部ないし約20重量部のバインダを含んでいる。

溶剤の含有量は、導電体ペースト全体に対して、好ましくは、約40重量%ないし約60重量%である。

接着性を改善するために、導電体ペーストが、可塑剤を含んでいることが好ましい。導電体ペーストに含まれる可塑剤は、とくに限定されるものではなく、たとえば、フタル酸エステル、アジピン酸、燐酸エステル、グリコール類などを挙げることができる。導電体ペーストは、バインダ100重量部に対して、好ましくは、約10重量部ないし約300重量部、さらに好ましくは、約10重量部ないし約200重量部の可塑剤を含んで

いる。可塑剤の添加量が多すぎると、電極層の強度が著しく低下する傾向があり、好みたくない。

導電体ペースト中には、必要に応じて、各種分散剤、副成分化合物などから選択される添加物が含有されていてもよい。

[0044] 本発明においては、電極層の形成に先立って、あるいは、電極層を形成して、乾燥した後に、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含むスペーサ層用の誘電体ペーストが、セラミックグリーンシートの表面に、電極層のパターンと相補的なパターンで、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、印刷されて、スペーサ層が形成される。

[0045] このように、セラミックグリーンシートの表面に、電極層のパターンと相補的なパターンで、スペーサ層を形成することによって、電極層の表面と、電極層が形成されていないセラミックグリーンシートの表面との間に、段差が形成されることを防止することができ、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品が変形を起こすことを効果的に防止することが可能になるとともに、デラミネーションの発生を効果的に防止することが可能になる。

[0046] また、上述のように、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、スペーサ層を形成するための誘電体ペーストに含まれる溶剤によって、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを確実に防止することが可能になる。

[0047] さらに、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセ

ルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含むスペーサ層用の誘電体ペーストは、印刷に適した粘度を有しているから、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所望のように、セラミックグリーンシート上に、電極層のパターンと相補的なパターンで、スペーサ層を形成することが可能になる。

[0048] 好ましくは、誘電体ペーストが、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11.5万ないし18万のエチルセルロースを含んでいる。

本実施態様においては、スペーサ層用の誘電体ペーストは、異なるバインダおよび溶剤を用いる点を除き、セラミックグリーンシート用の誘電体ペーストと同様にして、調製される。

[0049] 次いで、電極層あるいは電極層およびスペーサ層が乾燥されて、支持シート上に、セラミックグリーンシートと、電極層あるいは電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットが作製される。

[0050] 積層セラミックコンデンサを作製するにあたっては、積層体ユニットのセラミックグリーンシートから、支持シートが剥離され、所定のサイズに裁断されて、所定の数の積層体ユニットが、積層セラミックコンデンサの外層上に積層され、さらに、積層体ユニット上に、他方の外層が積層され、得られた積層体が、プレス成形され、所定のサイズに裁断されて、多数のセラミックグリーンチップが作製される。

[0051] こうして作製されたセラミックグリーンチップは、還元ガス雰囲気下に置かれて、バインダが除去され、さらに、焼成される。

[0052] 次いで、焼成されたセラミックグリーンチップに、必要な外部電極などが取り付けられて、積層セラミックコンデンサが作製される。

[0053] 本実施態様によれば、セラミックグリーンシート上に、電極層のパターンと相補的なパターンで、スペーサ層が形成されるから、電極層の表面と、電極層が形成されていないセラミックグリーンシートの表面との間に、段差が形成されることを防止することができ、したがって、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層

体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品が変形を起こすことを効果的に防止することが可能になるとともに、デラミネーションの発生を効果的に防止することが可能になる。

[0054] また、本実施態様によれば、バインダとして、ブチラール系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、バインダとして、重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを、電極層のパターンと相補的なパターンで、印刷して、スペーサ層を形成するように構成されており、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、きわめて薄いセラミックグリーンシート上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合においても、誘電体ペーストに含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解され、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを確実に防止することができ、したがって、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサにボイドが発生することを確実に防止することが可能になるとともに、スペーサ層の表面に生成されたひびや皺の部分が、積層体ユニットを積層して、積層体を作製する工程で、欠落して、積層体内に異物として混入し、積層セラミックコンデンサに内部欠陥を生じさせることを確実に防止することが可能になる。

[0055] さらに、本実施態様によれば、バインダとして、ブチラール系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、重量平均分子量MW<sub>L</sub>のエチルセルロースと、重量平均分子量MW<sub>H</sub>のエチルセルロースとを、X:(1-X)の重量比で含むバインダ(ここに、MW<sub>L</sub>、MW<sub>H</sub>

$W_H$  および X は、 $X * MW_L + (1-X) * MW_H$  が 15.5 万ないし 20.5 万となるように選ばれる。) と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよび I-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストを、所定のパターンで、印刷して、電極層を形成するように構成されており、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよび I-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、きわめて薄いセラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合においても、導電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解され、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解することを効果的に防止することができ、したがって、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合においても、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを効果的に防止して、積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサに、ショート不良が生じることを効果的に防止することが可能になる。

- [0056] 本発明の別の好ましい実施態様においては、セラミックグリーンシートを形成するために用いた長尺状の支持シートとは別の第二の支持シートが用意され、長尺状の第二の支持シートの表面に、セラミックグリーンシートに含まれている誘電体材料と実質的に同一組成の誘電体材料の粒子を含み、セラミックグリーンシートに含まれているバインダと同じバインダを含む誘電体ペーストが、ワイヤーバーコーターなどと用いて、塗布され、乾燥されて、剥離層が形成される。
- [0057] 第二の支持シートとしては、たとえば、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどが用いられ、剥離性を改善するために、その表面に、シリコン樹脂、アルキド樹脂などがコーティングされていてもよい。
- [0058] 剥離層の厚さは、電極層の厚さ以下であることが好ましく、好ましくは、電極層の厚さの約 60% 以下、さらに好ましくは、電極層の厚さの約 30% 以下である。

[0059] 剥離層が乾燥された後、剥離層の表面上に、上述したのと同様にして、調製された電極層用の導電体ペーストが、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所定のパターンで印刷され、乾燥されて、電極層が形成される。

[0060] 電極層は、約0.1  $\mu$  mないし約5  $\mu$  mの厚さに形成されることが好ましく、より好ましくは、約0.1  $\mu$  mないし約1.5  $\mu$  mである。

[0061] 本実施態様において、導電体ペーストは、重量平均分子量MW<sub>L</sub>のエチルセルロースと、重量平均分子量MW<sub>H</sub>のエチルセルロースとを、X:(1-X)の重量比で含むバインダ(ここに、MW<sub>L</sub>、MW<sub>H</sub>およびXは、X \* MW<sub>L</sub> + (1-X) \* MW<sub>H</sub>が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。)と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含んでいる。

[0062] イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合にも、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解し、剥離層と電極層との界面に空隙が生じたり、あるいは、電極層の表面にひびや皺が生じることを効果的に防止することが可能になる。

[0063] さらに、重量平均分子量MW<sub>L</sub>のエチルセルロースと、重量平均分子量MW<sub>H</sub>のエチルセルロースとを、X:(1-X)の重量比で含むバインダ(ここに、MW<sub>L</sub>、MW<sub>H</sub>およびXは、X \* MW<sub>L</sub> + (1-X) \* MW<sub>H</sub>が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。)と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストは、印刷に適した粘度を有しているから、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所望のように、セラミックグリ

ーンシート上に、所定のパターンで、電極層を形成することが可能になる。

[0064] 本発明において、電極層の形成に先立って、あるいは、電極層を形成して、乾燥した後に、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤含み、上述したのと同様に、調製されたスペーサ層用の誘電体ペーストが、剥離層の表面に、電極層のパターンと相補的なパターンで、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、印刷されて、スペーサ層が形成される。

[0065] このように、剥離層の表面に、電極層のパターンと相補的なパターンで、スペーサ層を形成することによって、電極層の表面と、電極層が形成されていない剥離層の表面との間に、段差が形成されることを防止することができ、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品が変形を起こすことを効果的に防止することが可能になるとともに、デラミネーションの発生を効果的に防止することが可能になる。

[0066] また、上述のように、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解し、剥離層とスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを効果的に防止することが可能になる。

[0067] さらに、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メン

チルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストは、印刷に適した粘度を有しているから、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所望のように、剥離層上に、電極層のパターンと相補的なパターンで、スペーサ層を形成することが可能になる。

- [0068] さらに、長尺状の第三の支持シートが用意され、接着剤溶液が、バーコータ、エクストルージョンコータ、リバースコータ、ディップコーター、キスコーターなどによって、第三の支持シートの表面に塗布され、乾燥されて、接着層が形成される。
- [0069] 好ましくは、接着剤溶液は、セラミックグリーンシートを形成するための誘電体ペーストに含まれるバインダと同系のバインダと、セラミックグリーンシートに含まれている誘電体材料の粒子と実質的に同一の組成を有し、その粒径が、接着層の厚さ以下の誘電体材料の粒子と、可塑剤と、帯電防止剤と、剥離剤とを含んでいる。
- [0070] 接着層は、約0.3 μm以下の厚さに形成されることが好ましく、より好ましくは、約0.02 μmないし約0.3 μm、さらに好ましくは、約0.02 μmないし約0.2 μmの厚さを有するように形成される。
- [0071] こうして、長尺状の第三の支持シート上に形成された接着層は、長尺状の第二の支持シート上に形成された電極層もしくは電極層およびスペーサ層または支持シート上に形成されたセラミックグリーンシートの表面に接着され、接着後、接着層から第三の支持シートが剥離されて、接着層が転写される。
- [0072] 接着層が、電極層あるいは電極層およびスペーサ層の表面に転写された場合には、長尺状の支持シートの表面に形成されたセラミックグリーンシートが、接着層の表面に接着され、接着後に、セラミックグリーンシートから第一の支持シートが剥離されて、セラミックグリーンシートが接着層の表面に転写され、セラミックグリーンシートならびに電極層あるいは電極層およびスペーサ層を含む積層体ユニットが作成される。
- [0073] こうして得られた積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、電極層あるいは電極層およびスペーサ層の表面に、接着層を転写したのと同様にして、接着層が転写され、その表面に、接着層が転写された積層体ユニットが、所定のサイズに裁断される。

- [0074] 同様にして、その表面に、接着層が転写された所定の数の積層体ユニットが作製され、所定の数の積層体ユニットが積層されて積層体ブロックが作製される。
- [0075] 積層体ブロックを作製するにあたっては、まず、積層体ユニットが、ポリエチレンテレフタレートなどによって形成された支持体上に、積層体ユニットの表面に転写された接着層が支持体に接するように位置決めされ、プレス機などによって、加圧されて、積層体ユニットが、接着層を介して、支持体上に接着される。
- [0076] その後、第二の支持シートが剥離層から剥離され、支持体上に、積層体ユニットが積層される。
- [0077] 次いで、支持体上に積層された積層体ユニットの剥離層の表面に、表面に形成された接着層が接するように、新たな積層体ユニットが位置決めされ、プレス機などによって、加圧されて、支持体上に積層された積層体ユニットの剥離層に、接着層を介して、新たな積層体ユニットが積層され、その後に、新たな積層体ユニットの剥離層から、第二の支持シートが剥離される。
- [0078] 同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ブロックが作製される。
- [0079] 一方、接着層が、セラミックグリーンシートの表面に転写された場合には、第二の支持シート上に形成された電極層あるいは電極層およびスペーサ層が、接着層の表面に接着され、接着後に、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、電極層あるいは電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が接着層の表面に転写され、セラミックグリーンシートならびに電極層およびスペーサ層を含む積層体ユニットが作成される。
- [0080] こうして得られた積層体ユニットの剥離層の表面に、セラミックグリーンシートの表面に、接着層を転写したのと同様にして、接着層が転写され、その表面に、接着層が転写された積層体ユニットが、所定のサイズに裁断される。
- [0081] 同様にして、その表面に、接着層が転写された所定の数の積層体ユニットが作製され、所定の数の積層体ユニットが積層されて積層体ブロックが作製される。
- [0082] 積層体ブロックを作製するにあたっては、まず、積層体ユニットが、ポリエチレンテレフタレートなどによって形成された支持体上に、積層体ユニットの表面に転写された接着層が支持体に接するように位置決めされ、プレス機などによって、加圧されて、

積層体ユニットが、接着層を介して、支持体上に接着される。

- [0083] その後、支持シートがセラミックグリーンシートから剥離され、支持体上に、積層体ユニットが積層される。
- [0084] 次いで、支持体上に積層された積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、表面に形成された接着層が接するように、新たな積層体ユニットが位置決めされ、プレス機などによって、加圧されて、支持体上に積層された積層体ユニットのセラミックグリーンシートに、接着層を介して、新たな積層体ユニットが積層され、その後に、新たな積層体ユニットのセラミックから、支持シートが剥離される。
- [0085] 同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ブロックが作製される。
- [0086] こうして作製された所定の数の積層体ユニットを含む積層体ブロックは、積層セラミックコンデンサの外層上に積層され、さらに、積層体ブロック上に、他方の外層が積層され、得られた積層体が、プレス成形され、所定のサイズに裁断されて、多数のセラミックグリーンチップが作製される。
- [0087] こうして作製されたセラミックグリーンチップは、還元ガス雰囲気下に置かれて、バインダが除去され、さらに、焼成される。
- [0088] 次いで、焼成されたセラミックグリーンチップに、必要な外部電極などが取り付けられて、積層セラミックコンデンサが作製される。
- [0089] 本実施態様によれば、第二の支持シート上に形成された電極層およびスペーサ層が乾燥した後に、接着層を介して、セラミックグリーンシートの表面に接着するように構成されているから、セラミックグリーンシートの表面に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成し、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合のように、導電体ペーストや誘電体ペーストがセラミックグリーンシート中に染み込むことがなく、所望のように、セラミックグリーンシートの表面に、電極層や誘電体ペーストを形成することが可能になる。
- [0090] また、本実施態様によれば、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビ

ルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを用いて、スペーサ層が形成され、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートに、バインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解し、剥離層とスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを効果的に防止することができ、したがって、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサにボイドが発生することを確実に防止することが可能になるとともに、スペーサ層の表面に生成されたひびや皺の部分が、積層体ユニットを積層して、積層体を作製する工程で、欠落して、積層体内に異物として混入し、積層セラミックコンデンサに内部欠陥を生じさせることを確実に防止することが可能になる。

[0091] さらに、本実施態様によれば、重量平均分子量 $MW_L$ のエチルセルロースと、重量平均分子量 $MW_H$ のエチルセルロースとを、X:(1-X)の重量比で含むバインダ(ここに、 $MW_L$ 、 $MW_H$ およびXは、 $X * MW_L + (1-X) * MW_H$ が15.5万ないし20.5万となるように選ばれる。)と、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストを用いて、電極層が形成され、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートに、バインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む

剥離層を形成し、剥離層上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合にも、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、剥離層にピンホールやクラックが発生することを効果的に防止することができ、積層セラミックコンデンサに不具合が生じることを効果的に防止することができる。

- [0092] また、本実施態様によれば、剥離層が膨潤し、あるいは、部分的に溶解することによって、剥離層と電極層およびスペーサ層との間に剥離強度あるいは剥離層と第二の支持シートとの間の剥離強度が変化し、積層体ユニットを作成する際に、不具合が生じることを効果的に防止することができる。
- [0093] 本発明の他の実施態様においては、接着層が、電極層あるいは電極層およびスペーサ層の表面に転写された場合に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層または電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、長尺状の支持シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層または電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層が接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、長尺状の第二の支持シート上に、2つの積層体ユニットが積層される。
- [0094] 次いで、2つの積層体ユニットの表面に位置するセラミックグリーンシート上に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、さらに、接着層に、長尺状の支持シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層または電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層が接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離される。
- [0095] 同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置するセラミックグリーンシートの表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。
- [0096] 一方、接着層が、セラミックグリーンシートの表面に転写された場合には、長尺状の支持シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層または電極層およびスペ

一サ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層の表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層または電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートが接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、長尺状の支持シート上に、2つの積層体ユニットが積層される。

- [0097] 次いで、2つの積層体ユニットの表面に位置する剥離層上に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、さらに、接着層に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層または電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートが接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離される。
- [0098] 同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置する剥離層の表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。
- [0099] こうして作製された積層体ブロックを用いて、前記実施態様と同様にして、積層セラミックコンデンサが作製される。
- [0100] 本実施態様によれば、長尺状の第二の支持シートあるいは支持シート上に、積層体ユニットを次々に積層して、所定の数の積層体ユニットを含む積層体ユニットセットを作製し、その後に、積層体ユニットセットを所定のサイズに裁断して、積層体ブロックを作成しているから、所定のサイズに裁断された積層体ユニットを1つずつ、積層して、積層体ブロックを作製する場合に比して、積層体ブロックの製造効率を大幅に向上させることが可能になる。
- [0101] 本発明のさらに他の実施態様においては、接着層が、電極層あるいは電極層およびスペーサ層の表面に転写された場合に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層または電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、第二の支持シート

上に形成された電極層あるいは電極層およびスペーサ層が接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、電極層あるいは電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が、接着層の表面に転写される。

- [0102] 次いで、接着層の表面に転写された剥離層の表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、支持シート上に形成されたセラミックグリーンシートが、接着層に接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、セラミックグリーンシートが、接着層の表面に転写される。
- [0103] さらに、接着層の表面に転写されたセラミックグリーンシートの表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、第二の支持シート上に形成された電極層あるいは電極層およびスペーサ層が、接着層に接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、電極層あるいは電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が、接着層の表面に転写される。
- [0104] 同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置するセラミックグリーンシートの表面に、接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。
- [0105] 一方、接着層が、セラミックグリーンシートの表面に転写された場合には、長尺状の支持シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層または電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層の表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、支持シート上に形成されたセラミックグリーンシートが接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、セラミックグリーンシートが、接着層の表面に転写される。
- [0106] 次いで、接着層の表面に転写されたセラミックグリーンシートの表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、第二の支持シート上に形成された電極層または電極層およびスペーサ層が、接着層に接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、電極層あるいは電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が、接着層の表面に転写される。
- [0107] さらに、接着層の表面に転写された剥離層の表面に、第三の支持シート上に形成

された接着層が転写され、支持シートシート上に形成されたセラミックグリーンシートが、接着層に接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、セラミックグリーンシートが、接着層の表面に転写される。

[0108] 同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置する剥離層の表面に、接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。

[0109] こうして作製された積層体ブロックを用いて、前記実施態様と同様にして、積層セラミックコンデンサが作製される。

[0110] 本実施態様によれば、長尺状の第二の支持シートあるいは支持シート上に形成された積層体ユニットの表面上に、接着層の転写、電極層または電極層およびスペーサ層ならびに剥離層の転写、接着層の転写ならびにセラミックグリーンシートの転写を繰り返して、積層体ユニットを次々に積層して、所定の数の積層体ユニットを含む積層体ユニットセットを作製し、その後に、積層体ユニットセットを所定のサイズに裁断して、積層体ブロックを作成しているから、所定のサイズに裁断された積層体ユニットを1つずつ、積層して、積層体ブロックを作製する場合に比して、積層体ブロックの製造効率を大幅に向上させることが可能になる。

### 実施例

[0111] 以下、本発明の効果をより明瞭なものとするため、実施例および比較例を掲げる。

[0112] 実施例1  
セラミックグリーンシート用の誘電体ペーストの調製  
1. 48重量部の $(\text{BaCa})\text{SiO}_3$ と、1. 01重量部の $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、0. 72重量部の $\text{MgCO}_3$ と、0. 13重量部の $\text{MnO}$ と、0. 045重量部の $\text{V}_{2-5}\text{O}_5$ を混合して、添加物粉末を調製した。

[0113] こうして調製した添加物粉末100重量部に対して、72. 3重量部のエチルアルコールと、72. 3重量部のプロピルアルコールと、25. 8重量部のキシレンと、0. 93重量部のポリエチレングリコール系分散剤を混合して、スラリーを調製し、スラリー中の添加物を粉碎した。

[0114] スラリー中の添加物の粉碎にあたっては、11. 65gのスラリーと、450gの $ZrO_2$ ビーズ(直径2mm)を、250ccのポリエチレン容器内に充填し、周速45m／分で、ポリエチレン容器を回転させて、16時間にわたって、スラリー中の添加物を粉碎して、添加物スラリーを調製した。

[0115] 粉碎後の添加物のメティアン径は0. 1  $\mu$  mであった。

[0116] 次いで、15重量部のポリビニルブチラール(重合度1450、ブチラール化度69モル%)を、50°Cで、42. 5重量部のエチルアルコールと42. 5重量部のプロピルアルコールに溶解して、有機ビヒクルの15%溶液を調製し、さらに、以下の組成を有するスラリーを、500ccのポリエチレン容器を用いて、20時間にわたって、混合し、誘電体ペーストを調製した。混合にあたって、ポリエチレン容器内に、330. 1gのスラリーと、900gの $ZrO_2$ ビーズ(直径2mm)を充填し、周速45m／分で、ポリエチレン容器を回転させた。

[0117]  $BaTiO_3$ 粉末(堺化学工業株式会社製:商品名「BT-02」:粒径0. 2  $\mu$  m)

100重量部

添加物スラリー	11. 65重量部
エチルアルコール	35. 32重量部
プロピルアルコール	35. 32重量部
キシレン	16. 32重量部
フタル酸ベンジルブチル(可塑剤)	2. 61重量部
ミネラルスピリット	7. 3重量部
ポリエチレングリコール系分散剤	2. 36重量部
イミダゾリン系帯電助剤	0. 42重量部
有機ビヒクル	33. 74重量部
メチルエチルケトン	43. 81重量部
2-ブトキシエチルアルコール	43. 81重量部
ポリエチレングリコール系分散剤としては、ポリエチレングリコールを脂肪酸で変性した分散剤(HLB=5-6)を用いた。	

[0118] セラミックグリーンシートの形成

得られた誘電体ペーストを、ダイコータを用いて、50m／分の塗布速度で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布して、塗膜を生成し、80°Cに保持された乾燥炉中で、得られた塗膜を乾燥して、1  $\mu$  mの厚さを有するセラミックグリーンシートを形成した。

[0119] セラミックグリーンシートの形成

得られた誘電体ペーストを、ダイコータを用いて、50m／分の塗布速度で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布して、塗膜を生成し、80°Cに保持された乾燥炉中で、得られた塗膜を乾燥して、1  $\mu$  mの厚さを有するセラミックグリーンシートを形成した。

[0120] スペーサ層用の誘電体ペーストの調製

1. 48重量部の(BaCa)SiO<sub>3</sub>と、1. 01重量部のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、0. 72重量部のMgCO<sub>3</sub>と、0. 13重量部のMnOと、0. 045重量部のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を混合して、添加物粉末を調製した。

[0121] こうして調製した添加物粉末100重量部に対して、150重量部のアセトンと、104.3重量部のイソボニルアセテートと、1. 5重量部のポリエチレングリコール系分散剤を混合して、スラリーを調製し、アシザワ・ファインテック株式会社製粉碎機「LMZ0. 6」(商品名)を用いて、スラリー中の添加物を粉碎した。

[0122] スラリー中の添加物の粉碎にあたっては、ZrO<sub>2</sub>ビーズ(直径0. 1mm)を、ベッセル内に、ベッセル容量に対して、80%になるように充填し、周速14m／分で、ベッセルを回転させ、2リットルのスラリーを、全スラリーがベッセルに滞留する時間が5分になるまで、ベッセルとスラリータンクとの間を循環させて、スラリー中の添加物を粉碎した。

[0123] 粉碎後の添加物のメディアン径は0. 1  $\mu$  mであった。

[0124] 次いで、エバボレータを用いて、アセトンを蒸発させて、スラリーから除去し、添加物がイソボニルアセテートに分散された添加物ペーストを調製した。添加物ペースト中の不揮発成分濃度は49. 3重量%であった。

[0125] 次いで、重量平均分子量7. 5万のエチルセルロースと重量平均分子量13万のエチルセルロースとを、25:75の容積比で含む8重量部のバインダ、すなわち、見掛け

の重量平均分子量が11,625万のエチルセルロースを、70°Cで、92重量部のインボニルアセテートに溶解して、有機ビヒクルの8%溶液を調製し、さらに、以下の組成を有するスラリーを、ボールミルを用いて、16時間わたって、分散した。分散条件は、ミル中の $ZrO_2$  (直径2.0mm)の充填量を30容積%、ミル中のスラリー量を60容積%とし、ボールミルの周速は45m/分とした。

[0126] 添加物ペースト 8.87重量部  
 BaTiO<sub>3</sub> 粉末(堺化学工業株式会社製:粒径0.05 μm) 95.70重量部  
 有機ビヒクル 104.36重量部  
 ポリエチレングリコール系分散剤 1.00重量部  
 フタル酸ジオクチル(可塑剤) 2.61重量部  
 イミダゾリン系界面活性剤 0.4重量部  
 アセトン 57.20重量部

[0127] 次いで、エバポレータおよび加熱機構を備えた攪拌装置を用いて、こうして得られたスラリーから、アセトンを蒸発させて、混合物から除去し、誘電体ペーストを得た。

[0128] こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、HAAKE株式会社製円錐円盤粘度計を用いて、25°C、剪断速度8scc<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50scc<sup>-1</sup>で測定した。

[0129] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は7.99Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は4.24Ps·sであった。

[0130] 電極用の導電体ペーストの調製  
 1.48重量部の(BaCa)SiO<sub>3</sub>と、1.01重量部のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、0.72重量部のMgCO<sub>3</sub>と、0.13重量部のMnOと、0.045重量部のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を混合して、添加物粉末を調製した。

[0131] こうして調製した添加物粉末100重量部に対して、150重量部のアセトンと、104.3重量部のインボニルアセテートと、1.5重量部のポリエチレングリコール系分散剤を混合して、スラリーを調製し、アシザワ・ファインテック株式会社製粉碎機「LMZ0.6」(商品名)を用いて、スラリー中の添加物を粉碎した。

[0132] スラリー中の添加物の粉碎にあたっては、 $ZrO_2$  ビーズ(直径0.1mm)を、ベッセル内に、ベッセル容量に対して、80%になるように充填し、周速14m／分で、ベッセルを回転させ、スラリーを、全スラリーがベッセルに滞留する時間が30分になるまで、ベッセルとスラリータンクとの間を循環させて、スラリー中の添加物を粉碎した。

[0133] 粉碎後の添加物のメティアン径は0.1  $\mu$  mであった。

[0134] 次いで、エバボレータを用いて、アセトンを蒸発させて、スラリーから除去し、添加物がターピネオールに分散された添加物ペーストを調製した。添加物ペースト中の不揮発成分濃度は49.3重量%であった。

[0135] 次いで、重量平均分子量( $MW_L$ )13万のエチルセルロースと重量平均分子量( $MW_H$ )23万のエチルセルロースを、50:50の容積比で含む8重量部のバインダ、すなわち、 $X * MW_L + (1-X) * MW_H$  で定義される見掛けの重量平均分子量が18万のエチルセルロース8重量部を、70°Cで、92重量部のイソボニルアセテートに溶解して、有機ビヒクルの8%溶液を調製し、さらに、以下の組成を有するスラリーを、ボールミルを用いて、16時間わたって、分散した。分散条件は、ミル中の $ZrO_2$  (直径2.0mm)の充填量を30容積%、ミル中のスラリー量を60容積%とし、ボールミルの周速は45m／分とした。

[0136] 川鉄工業株式会社製のニッケル粉末(粒径0.2  $\mu$  m) 100重量部  
 添加物ペースト 1.77重量部  
 $BaTiO_3$  粉末(堺化学工業株式会社製:粒径0.05  $\mu$  m) 19.14重量部  
 有機ビヒクル 56.25重量部  
 ポリエチレングリコール系分散剤 1.19重量部  
 イソボニルアセテート 32.19重量部  
 アセトン 56重量部

[0137] 次いで、エバボレータおよび加熱機構を備えた攪拌装置を用いて、こうして得られたスラリーから、アセトンを蒸発させて、混合物から除去し、導電体ペーストを得た。導電体ペースト中の導電体材料濃度は47重量%であった。

[0138] スペーサ層の形成

上述のようにして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、セラミックグリーンシート上に、所定のパターンで、印刷し、90°Cで、5分間にわたって、乾燥させ、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層を形成した。

[0139] さらに、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0140] 電極層の形成および積層体ユニットの作製

さらに、上述のようにして調製した導電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層のパターンと相補的なパターンで、印刷し、90°Cで、5分間わたり、乾燥して、1  $\mu$  mの厚さを有する電極層を形成し、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0141] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0142] セラミックグリーンチップの作製

上述のように、調製したセラミックグリーンシート用の誘電体ペーストを、ダイコータを用いて、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に塗布して、塗膜を形成し、塗膜を乾燥して、10  $\mu$  mの厚さを有するセラミックグリーンシートを形成した。

[0143] こうして作製した10  $\mu$  mの厚さを有するセラミックグリーンシートを、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、裁断し、裁断した5枚のセラミックグリーンシートを積層して、50  $\mu$  mの厚さを有するカバー層を形成し、さらに、積層体ユニットを、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、裁断し、裁断した50枚の積層体ユニットを、カバー層上に積層した。

[0144] 次いで、10  $\mu$  mの厚さを有するセラミックグリーンシートを、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、裁断し、裁断した5枚のセラミックグリーンシートを、積層された積層体ユニット上に積層して、50  $\mu$  mの厚さを有する下部カバー層と、1  $\mu$  mの厚さを有するセラミックグリーンシートと1  $\mu$  mの厚さを有する電極層および1  $\mu$  mの厚さを有するスペーサ層を含む50枚の積層体ユニットが積層された100  $\mu$  mの厚さを有する有効層と、50  $\mu$  mの厚さを有する上部カバー層とが積層された積層体を作製

した。

- [0145] 次いで、こうして得られた積層体を、70°Cの温度条件下で、100MPaの圧力を加えて、プレス成形し、ダイシング加工機によって、所定のサイズに裁断し、セラミックグリーンチップを作製した。
- [0146] 同様にして、合計30個のセラミックグリーンチップを作製した。
- [0147] セラミックグリーンチップの焼成、アニール処理  
こうして作製されたセラミックグリーンチップを、それぞれ、空気中において、以下の条件で処理し、バインダを除去した。
  - [0148] 昇温速度:50°C／時間
  - 保持温度:240°C
  - 保持時間:8時間
- [0149] バインダを除去した後、各セラミックグリーンチップを、それぞれ、露点20°Cに制御された窒素ガスと水素ガスとの混合ガスの雰囲気下において、以下の条件で処理し、焼成した。混合ガス中の窒素ガスおよび水素ガスの含有量は95容積%および5容積%とした。
  - [0150] 昇温速度:300°C／時間
  - 保持温度:1200°C
  - 保持時間:2時間
  - 冷却速度:300°C／時間
- [0151] さらに、焼成したセラミックグリーンチップに、それぞれ、露点20°Cに制御された窒素ガスの雰囲気下において、以下の条件で、アニール処理を施した。
- [0152] 昇温速度:300°C／時間
- 保持温度:1000°C
- 保持時間:3時間
- 冷却速度:300°C／時間
- [0153] ボイドの観察  
こうしてアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを、それぞれ、2液硬化性エポキシ樹脂に、その側面が露出するように、埋め込み、2液硬化性エポキシ樹脂を

硬化させ、サンドペーパーを用いて、3.2mm×1.6mm形状のサンプルを1.6mmだけ研磨し、中心部分が観察できるようにした。サンドペーパーとしては、#400のサンドペーパー、#800のサンドペーパー、#1000のサンドペーパーおよび#2000のサンドペーパーを、この順に用いた。

- [0154] 次いで、 $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを用いて、研磨された面を鏡面研磨処理し、光学顕微鏡によって、セラミックグリーンチップの研磨された面を、それぞれ、400倍に拡大して、ボイドの有無を観察した。
- [0155] その結果、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。
- [0156] 実施例2  
スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースを用いた点を除き、実施例1と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、 $25^\circ\text{C}$ 、剪断速度 $8\text{sec}^{-1}$ で測定するとともに、 $25^\circ\text{C}$ 、剪断速度 $50\text{sec}^{-1}$ で測定した。
- [0157] その結果、剪断速度 $8\text{sec}^{-1}$ での粘度は $12.8\text{Ps}\cdot\text{s}$ 、剪断速度 $50\text{sec}^{-1}$ での粘度は $6.45\text{Ps}\cdot\text{s}$ であった。
- [0158] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。
- [0159] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。
- [0160] 次いで、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。
- [0161] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。
- [0162] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

## [0163] 実施例3

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、75:25の容積比で含むバインダ、すなわち、見掛けの重量平均分子量が15.5万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例1と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0164] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は15.1Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は7.98Ps·sであった。

[0165] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0166] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0167] 次いで、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0168] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0169] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

## [0170] 実施例4

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、50:50の容積比で含むバインダ、すなわち、見掛けの重量平均分子量が18万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例1と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0171] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は19. 9Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は10. 6Ps·sであった。

[0172] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0173] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0174] 次いで、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0175] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0176] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

[0177] 比較例1

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量7. 5万のエチルセルロースと重量平均分子量13万のエチルセルロースを、50:50の容積比で含むバインダ、すなわち、見掛けの重量平均分子量が10. 25万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例1と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0178] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は4. 61Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は2. 89Ps·sであった。

[0179] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷したところ、誘電体ペーストの粘度が低すぎて、スペーサ層を形成することができなかった。

[0180] 比較例2

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチル

セルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、25:75の容積比で含むバインダ、すなわち、見掛けの重量平均分子量が20.5万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例1と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8scc<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0181] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は25.4Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は14.6Ps·sであった。

[0182] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成したところ、誘電体ペーストの粘度が高すぎて、スクリーン製版のメッシュに目詰まりが生じ、連続したスペーサ層を形成することができなかった。

[0183] 比較例3

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量23万のエチルセルロースを用いた点を除き、実施例1と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8scc<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0184] その結果、剪断速度8scc<sup>-1</sup>での粘度は34.4Ps·s、剪断速度50scc<sup>-1</sup>での粘度は19.2Ps·sであった。

[0185] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成したところ、誘電体ペーストの粘度が高すぎて、スクリーン製版のメッシュに目詰まりが生じ、連続したスペーサ層を形成することができなかった。

[0186] 比較例4

セラミックグリーンシートを形成するための誘電体ペーストのバインダとして、重合度が800で、ブチラール化度が69モル%のブチラール系樹脂を用いた点を除き、実施例1と同様にして、セラミックグリーンシート形成用の誘電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシートを作製した。

さらに、実施例4と同様にして、調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用い

て、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびと皺が観察された。

[0187] 次いで、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0188] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびと皺が観察された。

[0189] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのうち、2個のセラミックグリーンチップにボイドの存在が認められた。

[0190] 実施例5

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ジヒドロターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例1と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0191] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は7.76Ps·sであり、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は4.39Ps·sであった。

[0192] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0193] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0194] 次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ジヒドロターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0195] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0196] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ポイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ポイドの存在は認められなかった。

[0197] 実施例6

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースを用いた点を除き、実施例5と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0198] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は11.4Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は6.05Ps·sであった。

[0199] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0200] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0201] 次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ジヒドロターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0202] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0203] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ポイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ポイドの存在は認められなかった。

[0204] 実施例7

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、75:25の容積比で含む

バインダ、すなわち、見掛けの重量平均分子量が15.5万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例5と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

- [0205] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は14.9Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は8.77Ps·sであった。
- [0206] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。
- [0207] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。
- [0208] 次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ジヒドロターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。
- [0209] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。
- [0210] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。
- [0211] 実施例8  
スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、50:50の容積比で含むバインダ、すなわち、見掛けの重量平均分子量が18万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例5と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。
- [0212] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は19.0Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は11.2Ps·sであった。

[0213] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0214] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0215] 次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ジヒドロターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0216] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0217] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

[0218] 比較例5  
スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量7.5万のエチルセルロースと重量平均分子量13万のエチルセルロースを、50:50の容積比で含むバインダ、すなわち、見掛けの重量平均分子量が10.25万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例5と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0219] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は4.30Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は3.10Ps·sであった。

[0220] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷したところ、誘電体ペーストの粘度が低すぎて、スペーサ層を形成することができなかった。

[0221] 比較例6  
スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、25:75の容積比で含む

バインダ、すなわち、見掛けの重量平均分子量が20.5万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例5と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0222] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は23.9Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は14.0Ps·sであった。

[0223] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成したところ、誘電体ペーストの粘度が高すぎて、スクリーン製版のメッシュに目詰まりが生じ、連続したスペーサ層を形成することができなかった。

[0224] 比較例7

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量23万のエチルセルロースを用いた点を除き、実施例5と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0225] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は32.2Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は18.8Ps·sであった。

[0226] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成したところ、誘電体ペーストの粘度が高すぎて、スクリーン製版のメッシュに目詰まりが生じ、連続したスペーサ層を形成することができなかった。

[0227] 比較例8

セラミックグリーンシートを形成するための誘電体ペーストのバインダとして、重合度が800で、ブチラール化度が69モル%のブチラール系樹脂を用いた点を除き、実施例1と同様にして、セラミックグリーンシート形成用の誘電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシートを作製した。

さらに、実施例8と同様にして、調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ

層を形成した。

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびと皺が観察された。

- [0228] 次いで、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。
- [0229] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびと皺が観察された。
- [0230] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのうち、2個のセラミックグリーンチップにボイドの存在が認められた。
- [0231] 実施例9  
スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、インボニルアセテートに代えて、ターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例1と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8scc<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50scc<sup>-1</sup>で測定した。  
その結果、剪断速度8scc<sup>-1</sup>での粘度は7.51Ps·sであり、剪断速度50scc<sup>-1</sup>での粘度は4.38Ps·sであった。
- [0233] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。
- [0234] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。
- [0235] 次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、インボニルアセテートに代えて、ターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。
- [0236] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表

面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0237] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

[0238] 実施例10

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースを用いた点を除き、実施例9と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0239] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は10.6Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は6.34Ps·sであった。

[0240] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0241] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0242] 次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0243] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0244] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

[0245] 実施例11

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、75:25の容積比で含むバインダ、すなわち、見掛けの重量平均分子量が15.5万のエチルセルロースを用

いた点を除いて、実施例9と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

- [0246] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は14.7Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は8.56Ps·sであった。
- [0247] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。
- [0248] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。
- [0249] 次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。
- [0250] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。
- [0251] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。
- [0252] 実施例12  
スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、50:50の容積比で含むバインダ、すなわち、見掛けの重量平均分子量が18万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例9と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。
- [0253] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は18.8Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は10.9Ps·sであった。
- [0254] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と

同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0255] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0256] 次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0257] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0258] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

[0259] **比較例9**

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量7.5万のエチルセルロースと重量平均分子量13万のエチルセルロースを、50:50の容積比で含むバインダ、すなわち、見掛けの重量平均分子量が10.25万のエチルセルロースを用いた点を除いて、実施例9と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0260] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は4.22Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は2.91Ps·sであった。

[0261] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷したところ、誘電体ペーストの粘度が低すぎて、スペーサ層を形成することができなかった。

[0262] **比較例10**

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量13万のエチルセルロースと重量平均分子量23万のエチルセルロースを、25:75の容積比で含むバインダ、すなわち、見掛けの重量平均分子量が20.5万のエチルセルロースを用

いた点を除いて、実施例9と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0263] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は24.2Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は13.7Ps·sであった。

[0264] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成したところ、誘電体ペーストの粘度が高すぎて、スクリーン製版のメッシュに目詰まりが生じ、連続したスペーサ層を形成することができなかった。

[0265] 比較例11

スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、重量平均分子量23万のエチルセルロースを用いた点を除き、実施例9と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0266] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は32.0Ps·s、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は18.7Ps·sであった。

[0267] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成したところ、誘電体ペーストの粘度が高すぎて、スクリーン製版のメッシュに目詰まりが生じ、連続したスペーサ層を形成することができなかった。

[0268] 比較例12

セラミックグリーンシートを形成するための誘電体ペーストのバインダとして、重合度が800で、ブチラール化度が69モル%のブチラール系樹脂を用いた点を除き、実施例1と同様にして、セラミックグリーンシート形成用の誘電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシートを作製した。

さらに、実施例12と同様にして、調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびと皺が観察された。

[0269] 次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ターピニルメチルエーテルを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0270] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびと皺が観察された。

[0271] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのうち、2個のセラミックグリーンチップにボイドの存在が認められた。

[0272] 実施例13

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、 $\alpha$ -ターピニルアセテートを用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8  $\text{scc}^{-1}$ で測定するとともに、25°C、剪断速度50  $\text{scc}^{-1}$ で測定した。

[0273] その結果、剪断速度8  $\text{scc}^{-1}$ での粘度は11.2  $\text{Ps}\cdot\text{s}$ であり、剪断速度50  $\text{scc}^{-1}$ での粘度は5.69  $\text{Ps}\cdot\text{s}$ であった。

[0274] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0275] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0276] 次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ターピニルオキシエタノールを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0277] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表

面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0278] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

[0279] 実施例14

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、I-ジヒドロカルビルアセテートを用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0280] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は10.8Ps·sであり、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は6.62Ps·sであった。

[0281] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0282] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0283] 次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、I-ジヒドロカルビルアセテートを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0284] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0285] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

[0286] 実施例15

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、I-メンチルアセテートを用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>

で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0287] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は9. 95Ps·sであり、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は5. 59Ps·sであった。

[0288] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0289] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0290] 次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、I-メンチルアセテートを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0291] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0292] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

[0293] 実施例16

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、I-メントンを用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0294] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は11. 6Ps·sであり、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は6. 43Ps·sであった。

[0295] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0296] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0297] 次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて

、I-メントンを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0298] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0299] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

[0300] 実施例17

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、I-ペリリルアセテートを用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製して、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0301] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は11.0Ps·sであり、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は5.87Ps·sであった。

[0302] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0303] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0304] 次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、I-ペリリルアルコールを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0305] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0306] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

## [0307] 実施例18

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、I-カルビルアセテートを用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製して、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8 sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0308] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は10. 2Ps·sであり、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は5. 69Ps·sであった。

[0309] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0310] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0311] 次いで、導電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、I-カルビルアセテートを用いた点を除き、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0312] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0313] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのいずれにも、ボイドの存在は認められなかった。

## [0314] 比較例13

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ターピネオールとケロシンの混合溶剤(混合比(質量比)50:50)を用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0315] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は10. 0Ps·sであり、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は6. 43Ps·sであった。

[0316] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0317] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびと皺が観察された。

[0318] 次いで、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0319] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0320] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのうち、8個のセラミックグリーンチップにボイドの存在が認められた。

[0321] 比較例14

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、インボニルアセテートに代えて、ターピネオールを用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0322] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は12.2Ps·sであり、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は6.62Ps·sであった。

[0323] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0324] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびと皺が観察された。

[0325] 次いで、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットを作製した。

[0326] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表

面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0327] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのうち、15個のセラミックグリーンチップにボイドの存在が認められた。

[0328] 比較例15

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ブチルカルビトールアセテートを用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製し、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0329] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は5. 12Ps·sであり、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は3. 36Ps·sであった。

[0330] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成したところ、誘電体ペーストの粘度が低すぎて、スペーサ層を形成することはできなかった。

[0331] 比較例16

スペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、イソボニルアセテートに代えて、ジヒドロターピネオールを用いた点を除き、実施例2と同様にして、誘電体ペーストを調製して、こうして調製された誘電体ペーストの粘度を、25°C、剪断速度8sec<sup>-1</sup>で測定するとともに、25°C、剪断速度50sec<sup>-1</sup>で測定した。

[0332] その結果、剪断速度8sec<sup>-1</sup>での粘度は12. 5Ps·sであり、剪断速度50sec<sup>-1</sup>での粘度は6. 52Ps·sであった。

[0333] 次いで、こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、実施例1と同様にして、形成したセラミックグリーンシート上に印刷して、スペーサ層を形成した。

[0334] こうして形成したスペーサ層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびと皺が観察された。

[0335] 次いで、実施例1と同様にして、電極用の導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に印刷して、セラミックグリーンシートと電極層およびスペーサ層が積層さ

れた積層体ユニットを作製した。

[0336] こうして形成した電極層を、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

[0337] さらに、実施例1と同様にして、30個のアニール処理が施されたセラミックグリーンチップを作製し、実施例1と同様にして、ボイドの有無を観察したところ、合計30個のセラミックグリーンチップのうち、9個のセラミックグリーンチップにボイドの存在が認められた。

[0338] 実施例1ないし18および比較例13ないし16から、バインダとして、ポリビニルブチラール(重合度1450、ブチラール化度69モル%)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、重量平均分子量13万のエチルセルロースをバインダとして含み、ターピネオールとケロシンの混合溶剤(混合比(質量比)50:50)を溶剤として含む誘電体ペースト、重量平均分子量13万のエチルセルロースをバインダとして含み、ターピネオールを溶剤として含む誘電体ペースト、重量平均分子量13万のエチルセルロースをバインダとして含み、ブチルカルビトールアセテートを溶剤として含む誘電体ペーストあるいは重量平均分子量13万のエチルセルロースをバインダとして含み、ジヒドロターピネオールを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、セラミックグリーンチップを作製した場合には、スペーサ層自体を形成することができないか、または、スペーサ層を形成することができても、スペーサ層の表面に、ひびや皺が発生し、焼成後のセラミックグリーンチップにボイドの発生が認められたのに対し、バインダとして、ポリビニルブチラール(重合度1450、ブチラール化度69モル%)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、見掛けの重量平均分子量が11.625万ないし18万のエチルセルロースをバインダとして含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートあるいはI-カルビルアセテートを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、セラミックグリーンチップを作製した場合には、スペーサ層の表面に、ひびや皺は認められず、焼成後の

セラミックグリーンチップにボイドの発生は認められなかった。

[0339] これは、比較例15において、スペーサ層用の誘電体ペーストの溶剤として用いられたブチルカルビトールアセテートは、セラミックグリーンシートを形成するために用いられた誘電体ペーストにバインダとして含まれたポリビニルブチラールを溶解しないが、調製した誘電体ペーストの粘度が低すぎたためであり、また、比較例13、14および16において、スペーサ層用の誘電体ペーストの溶剤として用いられたターピネオールとケロシンの混合溶剤(混合比(混合比)50:50)、ターピネオールおよびジヒドロターピネオールが、セラミックグリーンシートを形成するために用いられた誘電体ペーストにバインダとして含まれたポリビニルブチラールを溶解するため、セラミックグリーンシートが膨潤し、あるいは、部分的に溶解して、セラミックグリーンシートとスペーサ層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層の表面にひびや皺が生じ、積層体ユニットを積層し、焼成して作製されたセラミックグリーンチップ中に、ボイドが発生し、あるいは、積層体ユニットを積層するプロセスで、ひびや皺が生じたスペーサ層の部分が欠落して、焼成後のセラミックグリーンチップ中に、ボイドが発生しやすかったのに対し、実施例1ないし18において、スペーサ層用の誘電体ペーストの溶剤として用いられたインボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートは、セラミックグリーンシートを形成するために用いられた誘電体ペーストにバインダとして含まれたポリビニルブチラールをほとんど溶解せず、したがって、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることが効果的に防止され、焼成後のセラミックグリーンチップに、ボイドが発生することが防止されたためと考えられる。

[0340] さらに、実施例1ないし12、比較例1、5および9、ならびに、比較例2、3、6、7、10および11から、バインダとして、ポリビニルブチラール(重合度1450、ブチラール化度69モル%)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、インボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテルあるいはターピニルメチルエーテルを溶剤として含むスペーサ層用の誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合においても、スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、見掛

けの重量平均分子量が10. 25万のエチルセルロースが用いられる場合には、スペーサ層用の誘電体ペーストの粘度が低すぎて、スペーサ層を形成することができず、その一方で、ポリビニルブチラール(重合度1450、ブチラール化度69モル%)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテルあるいはターピニルメチルエーテルを溶剤として含むスペーサ層用の誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合においても、スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、見掛けの重量平均分子量が20. 5万以上のエチルセルロースが用いられる場合には、スペーサ層用の誘電体ペーストの粘度が高すぎて、スクリーン製版のメッシュに目詰まりが生じ、連続したスペーサ層を形成することができないことが認められ、スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして、見掛けの重量平均分子量が10. 25万を越え、20. 5万未満のエチルセルロースを用いることが必要であることが判明した。

[0341] また、実施例1ないし12ならびに比較例4、8および12から、見掛けの重量平均分子量が10. 25万を越え、20. 5万未満のエチルセルロースをバインダとして含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテルあるいはターピニルメチルエーテルを溶剤として含むスペーサ層用の誘電体ペーストを用いて、スペーサ層を形成する場合においても、セラミックグリーンシートが、ポリビニルブチラール(重合度800、ブチラール化度69モル%)を、バインダとして含む誘電体ペーストを用いて形成されている場合には、セラミックグリーンシートを形成するための誘電体ペーストのバインダの一部が、スペーサ層を形成するために用いられた誘電体ペーストおよび電極層用の導電体ペーストに含まれている溶剤によって、膨潤され、溶解されるため、セラミックグリーンシートとスペーサ層および電極層との界面に空隙が生じたり、あるいは、スペーサ層および電極層の表面にひびや皺が生じ、積層体ユニットを積層し、焼成して作製されたセラミックグリーンチップ中に、ボイドが発生し、あるいは、積層体ユニットを積層するプロセスで、ひびや皺が生じたスペーサ層および電極層の部分が欠落して、焼成後のセラミックグリーンチップ中に、ボイドが発生しやすいことが判明した。

[0342] 本発明は、以上の実施態様および実施例に限定されることなく、特許請求の範囲

に記載された発明の範囲内で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

- [0343] 本発明によれば、積層セラミック電子部品のスペーサ層に隣接する層に含まれているバインダを溶解することができなく、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができ、しかも、印刷性に優れた誘電体ペーストを提供することができるようになる。
- [0344] また、本発明によれば、積層セラミック電子部品に不具合が発生することを効果的に防止することができ、所望のように、スペーサ層を形成することができる積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法を提供することができるようになる。

## 請求の範囲

- [1] バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含むことを特徴とする誘電体ペースト。
- [2] バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11.5万ないし18万のエチルセルロースを含んでいることを特徴とする請求項1に記載の誘電体ペースト。
- [3] バインダとして、ブチラール系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11万ないし19万のエチルセルロースを含み、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メンチルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテートおよびI-カルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを、所定のパターンで、印刷して、スペーサ層を形成することを特徴とする積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。
- [4] 前記誘電体ペーストが、バインダとして、見掛けの重量平均分子量が11.5万ないし18万のエチルセルロースを含んでいることを特徴とする請求項3に記載の積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。
- [5] 前記ブチラール系樹脂の重合度が1000以上であることを特徴とする請求項3または4に記載の積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。
- [6] 前記ブチラール系樹脂のブチラール化度が64モル%以上、78モル%以下であることを特徴とする請求項3ないし5のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。